

## (B) BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

# Off nl gungsschrift DE 31 11 602 A 1

#### ⑤ Int. Cl. 3; C 08 F 2/22



(21) Aktenzeichen:

Anmeldetag:

4 Offenlegungstag:

C 08 F 2/44 C 08 L 25/04 C 08 L 33/04 P 31 11 602.7 C 08 L 29/04

24. 3.81

7. 10. 82-

C 08 L 29/04 C 08 J 3/06 C 09 D 3/74 C 09 D 3/80

C 09 J 3/14

DEUTSCHES

PATENTAMT

(7) Edinder

Eck, Herbert, Dipl.-Chem. Dr.; Adler, Klaus, Dipl.-Chem. Dr.; Hannebaum, Manfred; Lechner, Wilhelm, 8263 Burghausen, DE

(1) Anmelder:

Wacker-Chemie GmbH, 8000 München, DE

S Copolymerisate erhöhter Wasserfestigkeit, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung

Die Erfindung betrifft wäßrige Dispersionen auf der Basis von (Meth-)Acrylat- und/oder Styrol-(Co-)Polymerisaten, die vorzugsweise ohne Emulgator nur in Gegenwart von Polyvinylalkohol hergestellt werden und sich insbesondere als Bindemittel in Dispersionsfarben und Klebstoffen eignen.

(31 11 602)



#### Patentansprüche

- 1. Durch Polyvinylalkohol stabilisierte, wäßrige Dispersion auf Basis von Polymeren, die zu mindestens 60 Gew.% aus (Meth)-Acrylsäurecster-und/oder Styroleinheiten bestehen.
- 2. Verführen zur Herstellung der wäßrigen Dispersion nach Anspruch 1, dad urch gckennzeich ich net, daß die Polymerisation bei Temperaturen von über 60 °C in Gegenwart von organischen Katalysatoren, die neben ihrer Honomerlöslichkeit auch teilweise wasserlöslich sind, gegebenenfalls in Kombination mit wasserlöslichen Reduktionsmitteln, oder von Peroxoschwefelverbindungen in der Weise durchgeführt wird, daß, bezogen auf das Gesamtgewicht, die Monomerkonzentration während der gesamten Reaktionsdauer unter 20 Gew.% gehalten wird und dementsprechend die Hauptmenge der Monomeren in Form einer Voremulsion während der Reaktion dosiert wird.
- 3. Verwendung der Dispersion gemäß Anspruch 1 als Bindemittel in Dispersionfarben und Klebstoffen.



WACKER-CHEMIE GMBH München, 11. Februar 1951 LC-PAT/Dr.Da/ra

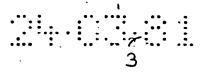
Wa 8034-L

Copolymerisate erhöhter Wasserfestigkeit, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung

Die Erfindung betrifft stabile wäßrige Dispersionen auf der Basis von feinteiligen (Co-)Polymeren der Styrole und/oder von Acryl- und/oder Methacrylsiureestern, die aufgrund des speziellen Herstellungsverfahrens erhöhte Wasserfestigkeit besitzen.

In der DE-PS 727 959 (die der US-PS 22 27 163 entspricht) ist bereits ein Verfahren vorgeschlagen worden, monomere Verbindungen in Gegenwart hochmolekularen Polyvinylalkohols eder seiner wasserlöslichen Derivate mit Hilfe von Wasserstoffperoxid bei erhöhter Temperatur zu polymerisieren. Eine Nacharbeitung dieses Verfahrens mit den Monomeren der vorliegenden Erfindung ergab jedoch völlig unbrauchbare Dispersionen voller grobkörnigen Koagulats. Insbesondere ließen sich keine Dispersionen mit Pestgehalten über 35 Gew.%, insbesondere über 40 Gew.% herstellen, ohne daß sie schlagartig rheopex wurden oder koagulierten.

Aus der GB-PS 11 55 275 wiederum ist ein Verfahren zur Herstellung von Copolymerisaten bekannt, bei dem Latices zunächst in Gegenwart von Emulgator hergestellt und bei Umsätzen von 20 bis 80 % mit Schutzkolloid versetzt werden. Hierbei dient der Polyvinylalkohol nur als Zusatzstabilisator, eine Herstellung stabiler Bispersionen bei früherer Zugabe des Schutzkolloids ist nemäß diesem Verfahren nicht möglich, da der Ansatz dann kougustert (Vergleichsversuch B).

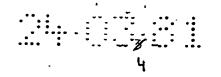


Gegenstand der Erfindung sind wäßrige Dispersionen auf Basis von Polymeren, die bei der Herstellung\*allein durch Polyvinylalkohol stabilisiert sind und die zu mindestens 60 Ger.% aus (Meth-)Acrylsäureester- und/oder Styroleinheiten bestehen. \*vorzugsweise

Besonders vorteilhaft und auch überraschend ist, daß zur Herstellung solcher stabilen Dispersionen auf die Mitverwendung von Emulgatoren bei der Polymerisation völlig verzichtet werden kann. Dies bringt bei bestimmten Anwendungen Vorteile. Genannt sei das Verhalten gegenüber Wasser oder Läsungsmitteln sowie beim Verdüsen.

Die Polymeren sind zu mindestens 60, vorzugsweise mindestens 80 Gew.% aus Monomereinheiten aufgebaut, die sich von Styrolen und/oder Estern der Acrylsäure und/oder Methacrylsäure mit geradkettigen, verzweigten oder cyclischen aliphatischen Alkoholen mit 1 bis ca. 20 C-Atomen, vorzugsweise Alkanolen, bzw. mit araliphatischen Alkoholen mit 7 bis ca. 20 C-Atomen, vorzugsweise arylsubstituierten Alkanolen ableiten.

Die Polymeren können darüberhinaus in einer Gesamtmenge bis zu 40, vorzugsweise bis zu 20 Gew.%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Polymeren, weitere Monomereinheiten enthalten, zum Beispiel solche, die sich von Mono- und Diestern der Maleinsäure und der Fumarsäure mit den vorstehend genannten Alkoholen, von alpha, beta-ungesättigten Carbonsäuren, deren Amiden und Nitrilen, von Maleinsäureanhydrid, von Ethylen, von Vinylestern vorzugsweise gesättigter Carbonsäuren mit 1 bis 20 C-Atomen, insbesondere solcher, die sich von gerad- oder verzweigtkettigen Alkanen ableiten, von Vinylhalogeniden sowie von anderen mit den (Meth-)-Acrylsäureestern und/oder Styrol copolymerisierbaren Monomeren ableiten, auch von solchen mit reaktiven Gruppen, z. B. N-Methylolamiden, Vinyl- oder (Meth-)Acrylsilauen, Hydroxyl-, Amino-, Carboxyl-, Sulfonat-, Sulfat-, Keto- und/oder Aldehydgruppen enthaltenden Verbindungen.



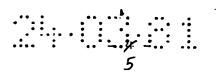
Beisrielhaft sei für die Monomeren, aus deren Einheiten die (Co-)Polymerisate der erfindungsgemäßen Dispersionen aufgebaut sein können, genannt:

die Ester der Acryl- und der Methacrylsäure mit Methanol, Ethanol, n-Propanol, iso-Propanol, n-Butanol, sec.-Butanol, tert.-Butanol, 2-Ethylhexanol und Octadecanol, des weiteren Styrol, Methylstyrol, Fumarsäure- und Maleinsäuremono- und -diester mit den vorstehend genannten Alkoholen, Maleinsäureanhydrid, Acrylamid, Methacrylamid, Acrylnitril, Methacrylnitril, Vinylacetat, -propionat, -stearat, -laurat, -versatat, N-Methylol- (meth-)acrylamid, N-Methylolallylcarbamat, Hydroxyethyl(meth-)acrylat, Hydroxypropyl(meth-)acrylat, Hydroxybutyl(meth-)acrylat, Vinylsulfonat, Acetessigsäureallyl- und -vinylester, Diacetessigsäureallyl- und -vinylester, sowie multifunktionelle Verbindungen wie Allyl(meth-)acrylat, Allyl- und Vinylverbindungen von Glycidylnlkohol, Glykolen, Polyolen und Polycarbonsäuren.

Bevorzugt werden die erfindungsgemäßen Dispersionen aus Monomergemischen hergestellt, die zu mindestens 60, vorzugsweise mindestens 80 Gew.%, bezogen auf die Gesamtmonomeren, aus Styrolen und/oder (Meth-)Acrylsäureestern und aus bis zu 40, vorzugsweise bis zu 20 Gew.%, bezogen auf die Gesamtmonomeren, aus den anderen geannten Monomeren bestehen.

Die Polymeren besitzen vorzugsweise K-Werte von 30 bis 120, insbesondere 40 bis 100 und Mindestfilmbildungstemperaturen (MFT) von -20 bis +60 °C, insbesondere bis +40 °C.

Die erfindungsgemäßen Dispersionen besitzen vorzugsweise Festgehalte (FG) von 30 bis 70 Gew.% und werden hergestellt durch Polymerisation des Monomeren(-Gemisches) bei Temperaturen von über 60 °C, vorzugsweise über 65 °C, meist von höchstens 100 °C, insbesondere höchstens 90 °C in wäßriger Phase unter Einsatz von organischen Katalysatoren, insbesondere Hydroperoxiden und Azoverbindungen, die sowohl teilweise wasserlöslich als auch



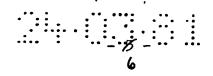
öllöslich sind, gegebenchfalls in Kombination mit wasserlöslichen Reduktionsmitteln oder von Alkali- oder Ammoniumperoxcschwefelverbindungen.

Bei Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird des Nonomere(ngemisch) zu O bis 30 Gew.%, vorzugsweise O bis 15 Gew.%,
insbesondere 1 bis 15 Gew.%, bezogen auf des Gesamtgewicht des
(der) Monomeren als Emulsion vorgelegt, der Rest des Monomereu(gemisches) wird dann im Laufe der Polymerisation als Voremulsion mit der Maßgabe zudosiert, daß die Monomerkonzentration,
bezogen auf die Dispersion, 20 Gew.%, insbesondere 15 Gew.%
nicht überschreitet. Die Zusammensetzung der vorgelegten Emulsion kann von derjenigen der zudosierten Emulsion abweichen.

Eine bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist das Samenlatexverfahren.

Der Monomervoremulsion, das gilt sowohl für die vorgelegte wie auch für die dosierte Emulsion, wird vorzugsweise Polyvinylal-kohol (PVAL) in Mengen von 4 bis 20, insbesondere 6 bis 15 Gew.%, bezogen auf die Monomeren, zugesetzt. Als PVAL wird vorzugsweise solcher eingesetzt, der etwa 200 bis 2000 Monomereinheiten im Polymermolekül besitzt und Verseifungszahlen von etwa 20 bis 240 aufweist. Dies entspricht Hydrolysegraden von etwa 77 bis etwa 98,4 mol%.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann durchgeführt werden unter Zusatz von organischen Katalysatoren, insbesondere Hydroper-oxiden oder Azoverbindungen, die jeweils sowohl in Wasser als auch in den Monomeren teilweise löslich sind oder von anorganischen wasserlöslichen Katalysatoren. Besonders geeignete organische Verbindungen dieser Arten sind tert.-Butylhydroper-oxid (TBHP), Cumolhydroperoxid, Isopropylbenzolmenohydroper-oxid und Azoisobutyronitril (AIBN).

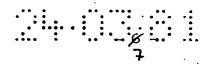


Unter den Peroxoschwefelverbindungen seien hier die Natrium-, Kalium- und Ammoniumsalze der Peroxoschwefelsäure, der Peroxoschwefelsäure und Verbindungen der Formel R-O-CO-O-O-SO<sub>3</sub><sup>M</sup> genannt, wobei R einen aliphatischen oder cycloaliphatischen Rest, z. B. Alkyl oder Cycloalkyl mit 1 bzw. 5 bis ca. 18 C-Atomen, und M Natrium, Kalium oder Ammonium bedeuten.

Diese Verbindungen werden vorzugsweise in Mengen von 0,05 bis 3 Gew.%, bezogen auf Monomere, eingesetzt. Sie können ganz oder teilweise vorgelegt oder während der Polymerisation ganz oder teilweise dosiert werden.

Die organischen Katalysatoren können überdies in einer weiteren, bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens in Verbindung mit reduzierend wirkenden Substanzen als sogenanntes Redoxkatalysatorsystem cingesetzt werden. Hierbei werden die genennten organischen Verbindungen wiederum vorzugsweise in Mengen von 0,05 bis 3 Gew.%, bezogen auf Monomere, eingesetzt, sie können chenfalls ganz oder teilweise vorgelegt oder aber ganz oder teilweise dosiert werden. Als geeignete Reduktionsmittel kommen beispielsweise wasserlösliche Phosphoroder Stickstoffverbindungen, insbesondere aber Schwefelverbindungen in Frage, z. B. Sulfite oder Bisulfite der Alkalimetalle oder des Ammoniums, wie Natrium(bi)sulfit, Kalium(bi)sulfit, Ammonium(bi)sulfit, Derivate der Sulfoxylsäure, wie Zink- oder Alkaliformaldehydsulfoxylate, z. B. Natriumhydroxymethansulfinat. Diese Verbindungen werden gegebenenfalls im allgemeinen in aquimolaren Mengen oder in bis zu etwa 20fachem Überschuß oder in bis zu 50prozentigem Unterschuß im Vergleich zu der anderen Komponente des Katalysatorsystems eingesetzt.

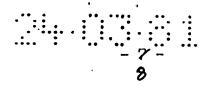
Wird als Initiator ein Redoxsystem eingesetzt, so wird das Reduktionsmittel vorzugsweise während der Polymerisation dosiert, insbesondere über die gesamte Polymerisationsdauer. Es ist selbstverständlich auch möglich, Schwermetallsalze in geringen Mengen als Aktivator mitzuverwenden.



Das erfindungsgemäße Verfahren wird im allgemeinen in beheimund kühlbaren Reaktoren, z. B. Autoklaven, die mit Rührerganen
ausgestattet sind, durchgeführt. Die Reaktionsdauer kann auf
diese Weise über die Wärmezu- oder insbesondere -abfuhr, d. h.
über das Rühr- und (Heiz- bzw.)Kühlsystem, und über das Katalysatorsystem in einfacher Weise gesteuert werden. Hierbei genügen beim Einsatz von Redoxsystemen vielfach niedrigere Temperaturen, verglichen mit denen, die vorzugsweise beim Einsatz
der Katalysatoren ohne Reduktionsmittel eingehalten werden. Jedoch haben sich Temperaturen in allen Fällen von etwa 67 bis
90 °C als besonders vorteilhaft erwiesen.

Im allgemeinen ist die Polymerisation beendet, wenn keine merkliche Wärmeentwicklung mehr feststellbar ist und wenn die Monomerkonzentration auf unter 1,5 Gew.%, bezogen auf Festgehalt, abgesunken ist. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird die Polymerisation so durchgeführt, daß diese Restmonomerkonzentration bereits am Ende der Dosierung der Monomeren erreicht wird. Anschließend kann, wenn dies gewünscht ist, vorzugsweise in an sich bekannter Weise z. B. unter Zusatz von weiteren Initiatormengen von etwa 0,003 bis 1 Gew.%, bezogen auf Festgehalt, nachpolymerisiert werden, z. B. um Restmonomergehalte von unter 0,5 Gew.% zu erreichen. Im allgemeinen können auf diese Weise nach dem erfindungsgemäßen Verfahren segar Polymerisate hergestellt werden, deren Restmonomergehalt bei oder unter 0,25 Gew.%, bezogen auf Polymerisat, liegt.

Mit den vorstehend beschriebenen Maßnahmen können die dem Gegenstand der Erfindung zugrundeliegenden Aufgaben gelöst werden, jedoch ist es durchaus auch möglich, weitere nicht erfindungswesentliche Maßnahmen durchzuführen, un z. B. besondere Effekte zu erzielen. So können der erfindungsgemäßen Dispersion schon während der Polymerisation und/oder meist und vorzugsweise nachträglich Hilfsstoffe beigemischt werden, die auch bei den bekannten wäßrigen Kunststoffdispersionen, z. B. aus anwendungstechnischen Gründen oftmals mitverwendet werden. Als Beispiele seien Verdickungsmittel, Pigmente, oberflächenaktive



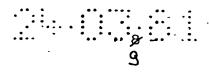
Stoffe, wie Emulgatoren, die Flammfestigkeit erhöhende Stoffe, Vernetzer, Füllstoffe, Verstärkungsmittel, Verfilmungshilfsmittel, Antioxidantien, Stabilisatoren, Fungicide, Entschäumer und Konleggenzhilfsmittel, die jeweils in den bereits üblichen Mengen zugesetzt werden können, genannt.

Die erfindungscomäßen Dispersionen können vielseitig verwendet werden. Sie zeigen Pigmentstabilität und im allgemeinen gute Verseifungsstabilität, die natürlich hauptsächlich von der qualitativen Zusammensetzung des Polymeren abhängt. Dies ermöglicht den Einsatz als Bindemittel in Dispersionsfarben und meist auch in hydraulisch abbindenden Baustoffen. Sie zeigen außerdem hohe Klebefestigkeit und können daher auch zur Herstellung von Klebstoffen verwendet werden. Z. B. eignen sich solche Dispersionen, die ein methylolacrylamidhaltiges Copolymerisat enthalten, in Kombination mit starken Protonsäuren, z. B. Phosphoroder Schwefelsäure, oder mit Salzen dreiwertiger Metallionen von anorganischen Säuren, wie Chromnitrat oder Aluminiumnitrat, für den Einsatz als wasserfester Holzleim.

Die Dispersionen sind verdüsbar und daher auch zur Herstellung redispergierbarer Kunststoffpulver geeignet.

Do die Dispersionen zu Filmen mit stark glänzender Oberfläche auftrocknen, können sie insbesondere in Kombination mit Vernetzern für Beschichtungen, z. B. von Geweben, Leder, Papier, Karton, Holz oder Metall eingesetzt werden.

Die sich anschließenden Vergleichsversuche und Beispiele zeigen, daß bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> als Katalysator allein oder zusammen mit einem Reduktionsmittel in keinem Falle eine Dispersion erzielt werden konnte, die hinsichtlich ihrer Eigenschaften befriedigte. Selbst die im allgemeinen erfolgreiche Maßnahme, durch mildere Reaktionsbedingungen (niedrigere Temperaturen) die Agglomeration oder Kongulation zu verhindern, führte nicht zum gewünschten Erfolg.



Entgegen der Erfahrung aus der Herstellung von lediglich mit PVAL stabilisierten Dispersionen von Vinylacetathomo- und -co-polymerisaten und von emulgatorstabilisierten Styrol- und Acrylatdispersionen können darüberhinaus auch mit Redoxsystemen aus Persulfat oder H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> jeweils mit Natriumhydroxymethansulfinat keine brauchbaren Dispersionen der erfindungsgemößen (Go.)Polymerisate hergestellt werden. So kann dabei z. B. auch durch Zugabe größerer Mengen Katalysator oder durch mehrmaliges Nachpolymerisieren der Restmonomergehalt nicht auf ein vernün (tiges Niveau, d. h. auf unter O,5 Gew.% gesenkt werden.

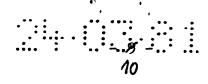
Umso überraschender ist daher die Tatsache, daß beim vorliegenden Verfahren, die Erhöhung der Reaktionstemperatur auf über 60 °C, insbesondere über 65 °C beim Einsatz der erfindungsgemäß verwendeten speziellen Katalysatorsysteme unter Dosierung der Hauptmenge der Monomeren in Form einer Vorcmulsion, so daß eine bestimmte maximale Monomerkonzentration nicht überschritten wird, stabile emulgatorfreie Dispersionen von (Co-)Polymerinaten, die zum überwiegenden Teil aus Styrol und/oder (Meth-)Acryl-säureestern bestehen, hergestellt werden können.

In den Beispielen und Vergleichsversuchen beziehen sich alle Prozentangaben auf das Gewicht.

#### Beispiele und Vergleichsversuche

Allgemeine Vorschrift I für die in Tabelle 1 aufgeführten Beispiele und Vergleichsversuche:

In einem mit Rührer und Thermometer ausgestatteten und thermostabilisierten 2-1-Planschliffkolben wurde nach Einbringen der Vorlage und Erwärmen auf die gewünschte Reaktionstemperatur unter Dosierung der Voremulsien und gegebenenfalls der wäßrigen Lösung der Reduktionskomponente des Initiatorsystems die dann sehr gleichmäßig ablaufende Polymerisation praktisch ohne Induktionsperiode in Gang gesetzt. Die kontinuierliche(n) Dosierung(en) wurde(n) so eingestellt, daß die Konzentration der



Monomeren während der Reaktion stets im Bereich von etwa 8 bis 15 %, bezogen auf das Reaktionsgemisch, lag und die Polymerischion bei Doulerungsende praktisch ebenfalls abgeschlossen war (Reatmonomergehalt der Dispersion 41,5 %, bezogen auf Polymeres). Anschließend wurde unter Zusatz von weiterem Initiator in üblicher Weise noch 1 Stunde nachpolymerisiert. Die so erhaltene Dispersion wurde dann untersucht.

Der eingesetzte PVAL besaß eine Viskosität von 4 mPa·s, genessen nach Höppler bei 20 °C in 4 gewichtsprozentiger wäßriger Lösung, und eine Verseifungszahl von 140 mg KOH/g PVAL, entsprechend einem mittleren Hydrolysegrad von 87 bis 88 mol%. Des Mohome-rengemisch der Voremulsion setzte sich zusammen aus 59 % n-Butylacrylat, 39 % Styrol und je 1 % Acrylsäure und Acrylamid.

Allgemeine Vorschrift II für die Beispiele der Tabelle 2:

In einem mit Rührer und Thermometer ausgestatteten und thermostabilisierten 2-1-Planschliffkolben wurde nach Einbringen der Vorlage und Erwärmen auf die gewünschte Reaktionstemperatur unter Rühren ca. 5 % der Voremulsion zugesetzt und die Polymerisation mit der wäßrigen Reduktionsmittellösung (Brüggelith (R)) gestartet. Die Reaktion sprang sofort an. Nach 5 Minuten war das vorgegebene Monomere im wesentlichen auspolymerisiert. Nun wurden gemäß der allgemeinen Vorschrift I die Polymerisation fortgeführt und die nachfolgenden Untersuchungen vorgenommen. Der eingesetzte PVAL entsprach dem der allgemeinen Vorschrift I.

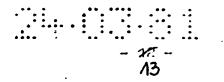
•		.:.	.•	:	:	•••••••••••••••••••••••••••••••••••••••	•••	:
-:		:		٠	•	. 20	<b>:.</b> :	:
						11	ı	
	•							•

		•	-						-		:	
reterminate szw. fgl	. 60	Vorlage %1) PVAL12) xi	%1) Ini-	· .	Voremulsion % Mo- %10) norf0) PVAI	,12)	%10) Ini-	Red m 6) Lsg.	Tenp.	Dosier- dauer (min.)	Endanalysen 1777 (2797) 1747 (2797)	78en 1873) 1874)
			. 1				6					
	240	3,2	0,42)	1190	61,5	4,4	0,35)	2,5	50	715	25,9	14,8
_	240	3,2	0,42)	1190	61,5	4,4	0;35)	2,5	09	115	35,6	9,2
	540	3,1.	0,42)	1175	62,5	4,3	0,32)	2,5	20	315	29,7	72,6
-	240	7,7	1,03)	1180	62,0	4,2	0,63)	2,5	22	115	14,0	4,97
GT.	340	7,1	1,03)	1180	62,0	4,2	0,63)		8	ر ان	58,7	. 6,2
<b>r.</b> .	340	2,2	1,13)	1185	62,0	4,2	1,03)	۱.	8	120	56,1	0,0
	340	2,3	0,32)	. 1190	61,5	<b>†</b>	0,32)	,	29	71.7	50,2	0,7
01	290	2,7	0,22)	1240	29,0	6,4	0,22)	i	75 -	Ŕ.	51,2	0,12
<b>,</b> n	275		C,7 <sup>4</sup> )	7.240	59,0	0,4	0,5%)	г.	09	45		가. 건 다.
10	215	i	0,74)	1240	59,0	6,4	0,54)	٠ س	67	45	8,62	0,1
. <del>+</del> -	2,0	ı	0,70		69,0	4,7	0,54)	2	2.	4.5	ر د ر	0,24
10	213		0,74)	1220	0,09	4. 0	0,54)	ſΛ.	83	4.5	55,5	O. IV
ht.	340	7.		7.180	62,0	4,00	0,35)		65.	ر ار	25,7	ပ်'9
	240	2,1	1	7.780	62,0	نة. الأو	0,35)	1	င္မ	د. در.	50,0	0,05
Je-t	24.0	2,7	. 1	. 4180	62,0	4,2	0,55)	เก้	65	(2) (2)	65 10 153	7.7
۷.	540	3,0	1	. 1780	62,0	4,3	0,35)	ς, π,	٤.	52	. C.	` ; <b>,</b> ,
	-											

abelle 1

	•	ı								113									
	Gesantbeur- teiling			urbrauchber	urbreuchoar	unbrauchbar	unbrauchbar	unbrauchber	rechbercun	Ent	sebr gut	unbrauchbar	sehr gut	sebr Sut	sehr gut	unbrauchbar	sehr gut	unbrauchbar	sebr gut
	K-ïert	:					I	ı	.1	98,1	89,115)	ł	6,44	45,0	63,1 <sup>15)</sup>	I	57,3 <sup>15)</sup>		56,8 <sup>15)</sup>
;	( <sup>41</sup> , 257			1		l	ı	ı	1	0,	N	ı	0	0	\$	1	۲-	1	0
	mit Epprecht-Rheo- neter SrV Becher Stufe III	(TE8.8)		t		ı	: .	. 1	. 1	3103	ı	ſ	1778	2059	1038		. 655	, i ·	507
Tabelle 4 (Forts.)	mit Epo neter S Becher			I 	. 1	_ l 	ı	ı	1	A	ı	t		<u>ن</u>	ن 	ı	O	1	·
	Struk-	V15K. (5)		1	ı	. 1	ı	1	ı	4,32	2,59		3,97	3,69	3,76		1,52	1	1,55
	م 20 تائے 12 میلوں				١.		1		ı	3160.	118400	ı	12040	6680	. 4520	į	1304	ı	996
	sungen nech			ı		ı		I		25200	189200		19400	10400	7020	ı	.1616	1	1200
	Seitätsmes sfield fmin 1	•		•	1.	1	ı	i		134000	680000	1	96400	48800	95400		4080	ι	3040
	Tieko Brook	1. 1. 1. 1. 1. 1. 1. 1. 1. 1. 1. 1. 1. 1	_			1		. 1		. 9	2	1	<u>~~</u>	'n	4		2	1	α
	1 0 . 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1	ersuch densuch					_		_			a le	~	.+	10	hd	'n	}-1	2





### Tabelle 2

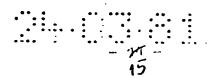
Bei- spiel	g	PVAL <sup>12)</sup> %1)	Vorlage Initia- tor <sup>4</sup> ) % <sup>1)</sup>	E	Monome- re	Voremu %10)	lsion PVAL <sup>2</sup> ) %10)	lnitia- tor <sup>4)</sup> %10)
8	240	-	0,4	985	EHA BA HPA AMA	33 36 4 0,1	5 <b>,</b> 9	0,6
9	300	-	0,3	955	EHA BA HPA AMA AS	34 37 4 0,1 0,9 0,9	10,5	0,5
10 .	230	-	0,4	985	EHA BA HPA AMA AS AA	33 36 4 0,1 0,8 0,8	5,9	0,6
. 11	230	· <b>-</b>	0,4	990	EHA BA HPA AMA AS AA AD	32 35,5 3,6 0,7 0,7 0,7	5,7	0,6
. 12	215	-	0,7	975	s Ba NMA As	37 35 2,1 0,7	5 <b>,</b> 8	0,7
13	145	9,9	0,65	870	MA NMA AS	80 2,5 0,8	6,6	0,8
14	215	7,1	0,6	920	MA DBM AS AA	63 16 0,8 0,8	6,3	0,7



#### Tabelle? (Forts.)

Bei- spiel	vss. Redmit- tel lsg.2,5%ig 17)	Temp.	Dosier- dauer (min.)	<sub>FG</sub> 7) % <sup>11</sup> )	End: RM <sup>8</sup> ) %9)	по <b>!у</b> всп ИГТ <sup>14</sup> )	K-Wert
. 8.	120	80	125	50,2	0,35	< 0	_
9	140	75	117	46,7	0,17	< 0	60,7
10 .	115	75 .	122	52,2	0,07	<+1	
11	150	75	120	50,1	0,6	< 0 ·	··· .
12	110	80	135	48,3	0,45	+16,5	
13	96	ଥଠ	.90	50,2	.0,13	< 0	64,4
14 .	80 -	80	120	50,0	0,008	+1,5	72,7

Bei-			tiitsmessu ookfield	ngen		mit Epp Rheomet	
spiel	Rühren	1sin <sup>-1</sup>	10min <sup>-1</sup>	20min <sup>-1</sup>	Struk- tur- <sub>13</sub> ) visk:	Becher	Stufe III (mPa·s)
8 .	· 1 ·	460	408	405	0,1	В .	279
9	2	200	400	-	-	В .	376
10	1	670	668	-	<u> </u>	-	<u>-</u> ·
11	2	4840	1832	1462	1,64	C	767
12	6	13100	7300	2800	2,51	D	11790
13.	4	19000	4660	3200	3,08	С	. 1031
14	4	10600	3060	2210	2,46	С	873



#### Fulnoten

- 1) bezogen auf Gesamigewicht der Vorlage
- 2) Kaliumpersulfat
- 3) Wasscrstoffperoxid
- 4) tert.-Butylhydroperoxid
- 5) Assisobutyronitril
- 6) wißrige Reduktionsmittellösung: keine Dosierung, sonst jeweils 400 ml mit g Gehalt en Natriumformaldehydsulfoxylai (Brüggolith (R))
- 7) Pestgehalt
- 8) Restmonomorgehalt
- 9) bezogen auf Folymer
- 10) bezogen auf Gesamtgewicht der Voremulsion
- 11) hezogen auf Dispersion
- 12) Polyviol(R) G 04/140 (Fa. Wacker-Chemie GmbH, Bünchen, DE)
- 13) Strukturviskosität = Visk.-Wert(1min<sup>-1</sup>) Visk.-Wert (10min<sup>-1</sup>)
  Visk.-Wert (10min<sup>-1</sup>)
- 14) Mindostfilmbildungstemperatur °C
- 15) leicht trübe Lösung
- 16) BA = n-Butylacrylat, EHA = Ethylhexylacrylat, HPA = Hydroxy-propylacrylat, AMA = Allylmethacrylat, S = Styrol, NMA = N-Methylolacrylamid, MA = Methylacrylat, DEM = Di-n-butylmalcinat, AS = Acrylsäure, AA = Acrylamid, AD = Allyldiacetylacetat
- 17) Natriumformaldehydsulfoxylat